

Bibliographic Fields

Document Identity

(19)【発行国】
日本国特許庁(JP)
(12)【公報種別】
公開特許公報(A)
(11)【公開番号】
特開平6-256484
(43)【公開日】
平成6年(1994)9月13日

(19) [Publication Office]
Japan Patent Office (JP)
(12) [Kind of Document]
Unexamined Patent Publication (A)
(11) [Publication Number of Unexamined Application]
Japan Unexamined Patent Publication Hei 6 - 256484
(43) [Publication Date of Unexamined Application]
1994 (1994) September 13 days

Public Availability

(43)【公開日】
平成6年(1994)9月13日

(43) [Publication Date of Unexamined Application]
1994 (1994) September 13 days

Technical

(54)【発明の名称】
芳香族ポリエステルの製造法

(54) [Title of Invention]

**PRODUCTION METHOD OF AROMATIC
POLYESTER**

(51)【国際特許分類第5版】
C08G 63/18 NNP 7107-4J

(51) [International Patent Classification, 5th Edition]
C08G 63/18 NNP 7107-4J

【請求項の数】

[Number of Claims]

1

1

【出願形態】

[Form of Application]

OL

OL

【全頁数】

[Number of Pages in Document]

7

7

Filing

【審査請求】

[Request for Examination]

未請求

Unrequested

(21)【出願番号】

(21) [Application Number]

特願平5-43604

Japan Patent Application Hei 5 - 43604

(22)【出願日】

(22) [Application Date]

平成5年(1993)3月4日

1993 (1993) March 4 days

Parties

Applicants

(71)【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】

000003001

【氏名又は名称】

帝人株式会社

【住所又は居所】

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

[Identification Number]

000003001

[Name]

TEIJIN LTD. (DB 69-054-0885)

[Address]

Osaka Prefecture Osaka City Chuo-ku Minamihommachi
1-6-7

Inventors

(72)【発明者】

【氏名】

城戸 伸明

【住所又は居所】

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社
岩国研究センター内

(72)【発明者】

【氏名】

松村 俊一

【住所又は居所】

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社
岩国研究センター内

(72) [Inventor]

[Name]

Kido Nobuaki

[Address]

Inside of Yamaguchi Prefecture Iwakuni City Hinode-cho 2-1
Teijin Ltd. (DB 69-054-0885) Iwakuni Research Center

(72) [Inventor]

[Name]

Matsumura Shun-ichi

[Address]

Inside of Yamaguchi Prefecture Iwakuni City Hinode-cho 2-1
Teijin Ltd. (DB 69-054-0885) Iwakuni Research Center

Agents

(74)【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】

前田 純博

Abstract

(57)【要約】

【目的】

結晶性の優れた芳香族ポリエステルを熔融重合
法により製造する。

【構成】

イソフタル酸、ハイドロキノン、特定のジヒドロキ
シ化合物及びフェノール類を特定の割合で触媒
の存在下、加熱溶融反応せしめて、エステル化
反応率が 50%以上のエステル化合物を生成せし
め、未反応—COOH 基 100 モルに対し 70~100
モル当量のジアリルカーボネートを加え、さらに
加熱溶融せしめて、固有粘度が 0.4~1.5 の範囲
の芳香族ポリエステルを製造する。

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

[Name]

Maeda Sumihiro

(57) [Abstract]

[Objective]

crystalline aromatic polyester which is superior is produced
with melt polymerization method .

[Constitution]

isophthalic acid, hydroquinone, specific dihydroxy
chemical compound and phenols at specific ratio under
existing of catalyst, heating and melting reacting,
esterification reaction ratio forming esterified compound of
50% or more, furthermore heating and melting doing
including diallyl carbonate of 70 - 100 mole equivalent
vis-a-vis unreacted—COOH group 100 mole, inherent
viscosity produces aromatic polyester of 0.4 - 1.5 ranges.

Claims

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式(I)、(II)および(III)の各成分により実質的に構成され、かつ、成分(II)と(III)の含有当量比が 60/40~90/10 である芳香族ポリエステル製造に際し、

【化 1】



【式中、R は炭素数が 2~20 の脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素またはヘテロ原子を含む芳香族炭化水素基を表す。】イソフタル酸またはイソフタル酸を主たる酸成分とする芳香族ジカルボン酸(a)、ハイドロキノン(b)、下記式(IV)で示されるジヒドロキシ化合物(c)および必要に応じて炭素数 1~10 のアルキル基もしくはフェニル基で置換されていてよいフェノール類(d)を、

【化 2】

HO—R—OH(IV)
HO—R—OH(IV)
[Rは式(III)のRと同じ。]	
[As for R same as R of Formula (III).]	
下記式の(1)、(2)および(3)	
Below-mentioned formula (1), (2) and (3)	

【数 1】

[Mathematical Formula 1]

1.

1.

$$3 \geq (B+C)/A \geq 0.9$$

...(1)

[Claim(s)]

[Claim 1]

In production of aromatic polyester which is constituted substantially thebelow-mentioned Formula (I), by each component of (II) and (III), at thesame time, component (II) with contained equivalent ratio of (III) 60/40 - 90/10 isencountering,

[Chemical Formula 1]

aromatic dicarboxylic acid which designates [In Formula, R displays aromatic hydrocarbon group to which carbon number includes aliphatic hydrocarbon、aromatic hydrocarbon or heteroatom 2 - 20.] isophthalic acid or isophthalic acid as main acid component (a), hydroquinone (b), dihydroxy chemical compound which is shown with thebelow-mentioned Formula (IV) (c) and with alkyl group of according to need carbon number 1~10 or the phenyl group optionally substituted phenols (d),

[Chemical Formula 2].

$3 \geq (B + C) / A \geq 0.9$... (1)
$90 / 10 \geq B / C \geq 60 / 40$... (2)
$90 / 10 \geq B / C \geq 60 / 40$... (2)
$D / A \leq 10$... (3)
$D / A \leq 10$... (3)

ハイドロキノン(b)、C はジヒドロキシ化合物(c)、D はフェノール類(d)の各モル数である。

]を同時に満足する割合で、触媒の存在下に加熱溶解反応せしめてエステル化反応率が 50% 以上のエステル化物を生成させた後、未反応—COOH 基 100 モルに対し、70~100 モル当量のジアリルカーボネートを加え、さらに加熱溶解せしめて、固有粘度が 0.4~1.5 の範囲にある芳香族ポリエステルを生成させることを特徴とする芳香族ポリエステルの製造法。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は結晶性ポリエステル重合体の製造方法に関する。

更に詳しくは、優れた耐熱性、難燃性、機械的特性及び成形性を有し、光学的に等方性である結晶性芳香族ポリエステル重合体を効率的に製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

芳香族ポリエステルは、その構成成分の組み合わせあるいは、組成により非晶性ポリマー、結晶性ポリマーまたは液晶性ポリマーと様々なものが得られる。

これらのうち非晶性ポリマーは、寸法安定性、透明性、機械特性、耐熱性に優れており、液晶性ポリマーは、流動性、機械特性、耐熱性、耐溶剤性に優れており様々な検討がなされ実用化されている。

それに対し結晶性ポリマーは、耐熱性、機械特性、耐溶剤性、撓動性、剛性に優れるにも関わらず、結晶性芳香族ポリエステルの検討例は数

hydroquinone (b), as for C dihydroxy chemical compound (c), as for D it is each number of moles of phenols (d).

] At ratio which it is satisfied simultaneously, heating and melting reacting under existing of catalyst, esterification reaction ratio after forming, furthermore heating and melting doing esterified compound of 50% or more vis-a-vis the unreacted—COOH group 100 mole, including diallyl carbonate of 70 - 100 mole equivalent, it forms aromatic polyester which has inherent viscosity in 0.4 - 1.5 ranges production method. of aromatic polyester which densely is made feature

[Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application]

this invention regards manufacturing method of crystalline polyester polymer.

Furthermore details have heat resistance, flame resistance, mechanical property and moldability which are superior, regard method which produces crystalline aromatic polyester polymer which is a isotropy in optical in efficient.

[0002]

[Prior Art]

As for aromatic polyester, amorphous polymer, crystalline polymer or liquid crystal polymer and various ones are acquired by combination or composition of ingredient.

amorphous polymer among these is superior in dimensional stability, transparency, mechanical property, heat resistance, liquid crystal polymer is superior in flow property, mechanical property, heat resistance, solvent resistance and can do various examination and is utilized.

As for crystalline polymer, it is superior in heat resistance, mechanical property, solvent resistance, lubricity, stiffness vis-a-vis that of inspite, as for examination example

少ない。

【0003】

この一つの理由としては、その製造法を挙げることが出来る。

非晶性ポリエステルの場合には、一般にポリマーを溶解する溶媒が存在するため、反応溶媒を用いた重合が可能であるし、結晶化して固化することがないので、比較的溶融粘度の低い場合には、溶融重合法が利用されている。

また、液晶性ポリエステルについては、その流動性を利用して溶融重合法が用いられている場合がほとんどである。

ところで、結晶性ポリエステルについては、耐溶剤性が良いために良好な反応溶媒が見いだせなかったり通常高融点のポリマーとなるため、溶融重合法では結晶化してしまい、分解反応を伴わずに高重合度のポリマーを得ることが困難であるため、製造が困難であった。

【0004】

こうした芳香族ポリエステルとしては、例えば、米国特許第 3,036,991 号には、p,p'—ビフェニレンイソフタレート単位を共重合した p—フェニレンイソフタレート単位からなる極限粘度が少なくとも 0.5 であって p—フェニレンイソフタレート単位が上記両単位の合計に対し少くとも 40 モル%含有する線状のポリエステルが開示されている。

【0005】

そして、この米国特許第 3,036,991 号の実施例 1 には、ハイドロキノン(0.04 モル)、4,4'—ジヒドロキシビフェニル(0.01 モル)およびイソフタル酸クロライド(0.05 モル)の混合物を、ペンタクロロフェニル中で重縮合せしめて、融点 360~370deg C のポリマーを得た実験例が開示されている。

【0006】

一方、米国特許第 3,160,602 号には、芳香族ジカルボン酸と 2 価のフェノールとからなる線状の全芳香族ポリエステルを製造する方法として、芳香族ジカルボン酸ハライドと 2 価のフェノールとの反応性混合物をベンゾフェノン、m—ターフェニール、塩化ビフェニル、臭化ビフェニル、塩化ジフェニルオキシド、臭化ジフェニルオキシドから選ばれる溶媒に溶解して、一定温度で反応させ、極限粘度が少くとも 0.5 のポリマーを生成せしめることが記載されている。

【0007】

of crystalline aromatic polyester number it is small.

【0003】

As reason of this one, production method can be listed.

In case of amorphous polyester, because solvent which melts polymer generally exists, polymerization which uses reaction solvent is possible and, crystallization doing, solidification it does, because densely is not, when relative melt viscosity is low, melt polymerization method is utilized.

In addition, when melt polymerization method is used making use of flow property concerning liquid crystal polyester, it is a majority.

Because by way, you cannot discover satisfactory reaction solvent because solvent resistance is good and/or concerning crystalline polyester, usually become the polymer of high melting point, with melt polymerization method crystallization it does, without accompanying hydrolysis reaction because polymer of high degree of polymerization is obtained and it is difficult densely, production was difficult.

【0004】

As such aromatic polyester, intrinsic viscosity which consists of p-フェニ ray Soviet phthalate unit which copolymerizes p,p'—biphenylene isophthalate unit 0.5 at least, the p-phenylene isophthalate unit polyester of linear state which 40 mole % is contained at least vis-a-vis total of above-mentioned both unit is disclosed in for example U.S. Patent 3,036,991 number.

【0005】

And, hydroquinone (0.04 mole), 4 and 4'-dihydroxy biphenyl (0.01 mole) and condensation polymerization doing mixture of isophthalic acid chloride (0.05 mole), in penta chlorophenyl, Working Example which acquires the polymer of melting point 360~370 deg C is disclosed in Working Example 1 of this U.S. Patent 3,036,991 number.

【0006】

On one hand, benzophenone, m-terphenyl, chlorinated biphenyl, brominated biphenyl, biphenyl chloride oxide, melting reactive mixture of aromatic dicarboxylic acid halide and bivalent phenol in solvent which is chosen from bromide diphenyl oxide as method which produces wholly aromatic polyester of linear state which consists of aromatic dicarboxylic acid and bivalent phenol, reacting with constant temperature, intrinsic viscosity 0.5 polymer forms is stated at least densely in U.S. Patent 3,160,602 number.

【0007】

さらに、特開昭 58—47019 号公報は、イソフタル酸ジアリールエステル、ハイドロキノンおよび 4,4'—ジオキシビフェニルカラナル混合物、又はイソフタル酸、ハイドロキノン、4,4'—ジオキシビフェニルおよびジアリールカーボネートからなる混合物を熔融重合せしめ、必要によりさらに固相重合せしめて芳香族コポリエステルを製造する方法が開示されている。

【0008】

さらに、特開平 5—5024 号公報では結晶性芳香族ポリエステルの製造方法として、先ずフェノール類が系外に留去し難い条件下で、出発原料のカルボキシル基の 50%以上がエステル化されるまで、生成した水を系外に留出しつつ実施し、次いでフェノール類(d)および生成した水を系外に留去しつつ実施し、所望の重合度のポリマーを得る結晶性芳香族ポリエステル重合体の製造方法について開示されている。

【0009】

しかしながら、これらの従来公知の方法によるポリマーの製造法は、反応溶媒を使用している場合にはその回収のためにコストがかさむとか、加熱熔融反応では高重合度のものが得にくいといった問題点がある。

【0010】

加熱熔融反応により高重合度のものを得る方法では、上に示したようにアセチルエステルおよびジカルボン酸を原料とする方法、フェニルエステルおよびジフェノール類を原料とする方法、ジカルボン酸およびジフェノール成分に加えたジアリールカーボネートを利用する方法、ジカルボン酸およびジフェノール成分を直接エステル化する方法が挙げられる。

【0011】

ところでこうした方法のうち、アセチルエステルを原料とする方法は、反応中に酢酸が生成するため設備的な対応が必要となる。

フェニルエステルを原料とする方法は通常安価に原料を入手することが困難でコスト高になるといった問題点がある。

【0012】

また、ジアリールカーボネートを利用する方法では、1 つのカルボン酸残基につき当量のジアリ

Furthermore, mixture which consists of isophthalic acid diaryl ester, hydroquinone and 4 and 4'-dioxy biphenyl color ナ jp11 mixture, or isophthalic acid, hydroquinone, 4,4'-dioxy biphenyl and diaryl carbonate melt polymerization it obtains the Japan Unexamined Patent Publication Showa 58—47019 disclosure, furthermore solid phase polymerization doing in accordance with necessary, the method which produces aromatic copolyester is disclosed.

【0008】

Furthermore, with Japan Unexamined Patent Publication Hei 5—5024 disclosure phenols removes first in outside the system as manufacturing method of crystalline aromatic polyester, and until under difficult condition, 50% or more of carboxyl group of starting material is done esterification, while distilling the water which is formed in outside the system while executing, next phenols (d) and removing water which is formed in outside the system, it executes. It is disclosed concerning manufacturing method of crystalline aromatic polyester polymer which obtains polymer of desired degree of polymerization.

【0009】

But, production method of polymer, when reaction solvent is used, for recovery cost it increases when, is a problem that with method of these prior public knowledge with heating and melting reaction those of high degree of polymerization are difficult to obtain.

【0010】

With method which obtains those of high degree of polymerization with heating and melting reaction, as shown on, method of designating acetyl ester and dicarboxylic acid as the starting material. Method of designating phenyl ester and biphenol as starting material. Method of utilizing diallyl carbonate which is added to dicarboxylic acid and the biphenol component. direct esterification is done method which can list dicarboxylic acid and biphenol component.

【0011】

By way among such method, as for method which designates the acetyl ester as starting material, while reacting because acetic acid forms, installation-wise correspondence becomes necessary.

As for method which designates phenyl ester as starting material usually the starting material is procured in inexpensive densely being difficult, there is a problem that becomes high cost.

【0012】

In addition, with method which utilizes diallyl carbonate, diallyl carbonate of the equivalent becomes necessary

ルカーボネートが必要となり多量のジアリルカーボネートが必要であるとか、ポリマー鎖中に脂肪族のジオール成分が存在する場合には、脂肪族カーボネートの脱離のために高重合度のポリマーが得られないといった問題点がある。

【0013】

さらにジカルボン酸とジフェノール類を直接エステル化する方法では、安価な原料で高重合度のポリマーが得られるが、エステル価率が十分に高いものが得られないために高融点の昇華物が反応中に生成して反応装置での対応が必要となったり、連続工程での支障をきたす場合がある。

またフェニルエステル法で製造した同組成のポリマーほどの耐熱性や、良好な結晶性を有するポリマーが得にくいといった問題点がある。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の 1 つの目的は、結晶性の優れた芳香族ポリエステル重合体を熔融重縮合反応のみにより工業的に極めて有利に製造する方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、ポリマー構造中に脂肪族ジオール成分とジフェニル成分を含むような高重合度のポリマーを得るのが困難な場合にも、熔融重縮合反応のみにより工業的に極めて有利に芳香族ポリエステルを製造する方法を提供することにある。

本発明のさらに他の目的および利点は以下の説明から明らかになろう。

【0015】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは以上の知見をもとに鋭意検討した結果、ジカルボン酸、ジヒドロキシ化合物およびフェノール類を用いて直接エステル化反応を行った後、ジアリルカーボネートを反応系に加えて重合反応を行えば、フェニルエステルを原料とする場合と同等の優れたポリマーをコスト的に有利に製造することができ、しかも、ジアリルカーボネートを用いた場合の制約であった脂肪族ジオールを構成要素とするポリエステルをも同じ方法で製造することを見いだした。

concerning carboxylic acid residue of one and the diallyl carbonate of large amount is necessary when, when diol component of aliphatic exists in polymer chain, there is a problem that polymer of high degree of polymerization is not acquired because of removal of aliphatic carbonate.

【0013】

Furthermore direct esterification is done with method which, polymer of the high degree of polymerization is acquired dicarboxylic acid and biphenol with inexpensive starting material, but because those whose ester number ratio is high in fully are not acquired the sublimate of high melting point forming while reacting, there are times when correspondence with reactor becomes necessary, causes hindrance with continuous process.

In addition there is a problem that heat resistance about of polymer of the same composition which is produced with phenyl ester method and polymer which possesses satisfactory crystalline are difficult to obtain.

【0014】

【Problems to be Solved by the Invention】

objective of one of this invention crystalline aromatic polyester polymer which is superior is to offer method which quite it can produce profitably in industrially with only melt condensation polymerization reaction.

Other objective of this invention, obtaining polymer of kind of high degree of polymerization which includes aliphatic diol component and diphenyl component in polymer structure in difficult case, is to offer method which quite can produce the aromatic polyester profitably in industrially with only melt condensation polymerization reaction.

Furthermore other objective and benefit of this invention from explanation below will become clear.

【0015】

【Means to Solve the Problems】

If these inventors after doing direct esterification reaction result of diligent investigation, making use of dicarboxylic acid, dihydroxy chemical compound and phenols, polymerization reaction is done on the basis of knowledge above diallyl carbonate in addition to reaction system, it is equal to case where phenyl ester is designated as starting material polymer which is superior produces profitably in cost densely to be possible, furthermore, It can produce also polyester which designates aliphatic diol which is a restriction when diallyl carbonate is used as constituent with same method you discovered densely.

【0016】

つまり、本発明による芳香族ポリエステル製造法は、下記式(I)、(II)および(III)の各成分により実質的に構成され、かつ、成分(II)と(III)の含有当量比が 60/40~90/10 である芳香族ポリエステルの製造に際し、

【0017】

【化 3】



【0018】

[式中、R は炭素数が 2~20 の脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素またはヘテロ原子を含む芳香族炭化水素基を表す。]イソフタル酸またはイソフタル酸を主たる酸成分とする芳香族ジカルボン酸(a)、ハイドロキノン(b)、下記式(IV)で示されるジヒドロキシ化合物(c)および必要に応じて炭素数 1~10 のアルキル基もしくはフェニル基で置換されていてよいフェノール類(d)を、

【0019】

【化 4】

$\text{HO}-\text{R}-\text{OH} \quad \text{---} \quad (IV)$ [R は式(III)の R と同じ。]下記式の(1)、(2)および(3)

【0020】

【数 2】

$1.3 \geq (B+C)/A \geq 0.9$... (1)
$1.3 \geq (B+C)/A \geq 0.9$... (1)
$90/10 \geq B/C \geq 60/40$... (2)
$90/10 \geq B/C \geq 60/40$... (2)
$D/A \leq 10$... (3)

【0016】

In other words, in production of aromatic polyester where production method of the aromatic polyester is formed substantially with this invention below-mentioned Formula (I), by each component of (II) and (III), at same time, component (II) with contained equivalent ratio of (III) 60/40 - 90/10 is encountering,

【0017】

[Chemical Formula 3]

【0018】

aromatic dicarboxylic acid which designates [In Formula, R displays aromatic hydrocarbon group to which carbon number includes aliphatic hydrocarbon, aromatic hydrocarbon or heteroatom 2 - 20.] isophthalic acid or isophthalic acid as main acid component (a), hydroquinone (b), dihydroxy chemical compound which is shown with the below-mentioned Formula (IV) (c) and with alkyl group of according to need carbon number 1~10 or the phenyl group optionally substituted phenols (d),

【0019】

[Chemical Formula 4]

$\text{HO}-\text{R}-\text{OH} \quad \text{---} \quad (IV)$ [As for R same as R of Formula (III).] below-mentioned system (1), (2) and (3)

【0020】

[Mathematical Formula 2]

D/A 10	...	(3)
--------	-----	-----

ハイドロキノン(b)、C はジヒドロキシ化合物(c)、D はフェノール類(d)の各モル数である。

]を同時に満足する割合で、エステル化触媒の存在下に加熱溶融反応せしめてエステル化反応率が 50%以上のエステル化合物を生成させた後、未反応—COOH 基 100 モルに対して 70~100 モル当量のジアリルカーボネートを加え、さらに加熱溶融せしめて、固有粘度が 0.4~1.5 の範囲にある芳香族ポリエステルを生成させることを特徴とする芳香族ポリエステルの製造法である。

[0021]

本発明方法において用いられる芳香族ジカルボン酸(a)は、イソフタル酸又はイソフタル酸を主たる酸成分としてなる芳香族ジカルボン酸である。

イソフタル酸と共に従たる酸成分として用いられる他の芳香族ジカルボン酸としては、例えばテレフタル酸、ナフタレン—2,6—ジカルボン酸、ナフタレン—2,7—ジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸などを好ましいものとして挙げる事ができる。

[0022]

かかる従たる酸成分は、全芳香族ジカルボン酸の 20 モル%以下、好ましくは 10 モル%以下、を占めることができる。

[0023]

本発明においては、原料のジヒドロキシ化合物として、少くともハイドロキノン(b)および式(IV)で示されるジヒドロキシ化合物(c)が用いられる。

[0024]

[化 5]

HO—R—OH(IV) R は式(III)の R と同じであり、炭素数 2~20 のアルキレン基、アリーレン基等が挙げられる。

[0025]

式(IV)で表される化合物として、脂肪族ヒドロキシ化合物ではネオペンチレングリコール、エチレングリコール、ペンチレングリコール、2—メチル—2—エチル—1,3 プロパンジオール等を、芳香族ジヒドロキシ化合物としては、4,4'—ジヒドロ

hydroquinone (b), as for C dihydroxy chemical compound (c), as for D it is each number of moles of phenols (d).

] At ratio which it is satisfied simultaneously, heating and melting reacting under existing of esterification catalyst, esterification reaction ratio after forming, furthermore heating and melting doing esterified compound of 50% or more including diallyl carbonate of 70 - 100 mole equivalent vis-a-vis unreacted—COOH group 100 mole, it forms aromatic polyester which has inherent viscosity in 0.4 - 1.5 ranges it is a production method of aromatic polyester which densely made feature.

[0021]

Regarding to this invention method, aromatic dicarboxylic acid (a) which is used is aromatic dicarboxylic acid which becomes with isophthalic acid or isophthalic acid as main acid component.

As other aromatic dicarboxylic acid which is used with isophthalic acid as secondary barrel acid component, you can list for example terephthalic acid, naphthalene—2,6—dicarboxylic acid, naphthalene—2,7—dicarboxylic acid, biphenyl dicarboxylic acid, diphenylether dicarboxylic acid, diphenylsulfone dicarboxylic acid etc as desirable ones.

[0022]

This secondary barrel acid component occupies 20 mole % or less, preferably 10 mole % or less, of wholly aromatic di-carboxylic acid, it is possible densely.

[0023]

Regarding to this invention, at least hydroquinone (b) and it can use dihydroxy chemical compound (c) which is shown with Formula (IV) as dihydroxy chemical compound of starting material.

[0024]

[Chemical Formula 5]

As for HO—R—OH (IV) R being same as R of Formula (III), you can list alkylene group, arylene group etc of carbon number 2~20.

[0025]

With aliphatic hydroxy compound, it is possible as compound which is displayed with Formula (IV), to illustrate 4 and 4 '-dihydroxy biphenyl, 3,4'-dihydroxy biphenyl ether, 4,4'-dihydroxy diphenylether, t-butyl hydroquinone etc neopentylene glycol, ethylene glycol, pentylene glycol,

キシビフェニル、3,4'—ジヒドロキシビフェニルエーテル、4,4'—ジヒドロキシジフェニルエーテル、 α -ブチルハイドロキノン等を例示することができる。

これらのうちネオペンチレングリコール、4,4'—ジヒドロキシビフェニル、4,4'—ジヒドロキシジフェニルエーテルが好ましい。

本発明方法において、上記化合物(a)、(b)及び(c)は、下記2つの関係式

【0026】

【数 3】

$$1.3 \geq (B+C)/A \geq 0.9 \dots (1)$$

$$1.3 \geq (B+C)/A \geq 0.9 \dots (1)$$

$$90/10 \geq B/C \geq 60/40 \dots (2)$$

$$90/10 \geq B/C \geq 60/40 \dots (2)$$

が同時に成立するような量的割合で使用される。

It is used at quantitative ratio which is formed simultaneously.

【0027】

これらの式中、A は芳香族ジカルボン酸(a)のモル数であり、B はハイドロキノン(b)、C は式(IV)で示される化合物(c)のモル数である。

【0028】

また、式(IV)で示される化合物(c)は、2種以上を併用してもかまわないがその際にも(c)の全体量において上式(1)(2)が満足されることが必要である。

【0029】

上記の式(1)は、芳香族ジカルボン酸(a)とジヒドロキシ化合物[すなわち、ハイドロキノン(b)及び式(IV)で示される化合物(c)]が重合体鎖を形成するために、適当なバランスを維持して使用されるべきであることを示している。

すなわち、上方の式(1)が満足されない場合には、ポリマーの重合度が上がりにくく、また重合反応の際に着色などを起こし易くなる。

【0030】

2-methyl-2-ethyl-1,3 propanediol etc, as aromatic dihydroxy chemical compound.

neopentylene glycol, 4,4'-dihydroxy biphenyl, 4,4'-dihydroxy diphenylether among these is desirable.

Regarding to this invention method, above-mentioned compound (a), as for (b) and (c), below-mentioned 2 relationship

[0026]

[Mathematical Formula 3]

【0027】

In Formula of these, as for A with number of moles of aromatic dicarboxylic acid (a), as for B hydroquinone (b), as for C it is a number of moles of compound (c) which is shown with Formula (IV).

【0028】

In addition, jointly using 2 kinds or more, you are not concerned, compound (c) which is shown with Formula (IV), but in entire amount of (c) the above equation (1) (2) is satisfied is necessary densely even at that occasion.

【0029】

Above-mentioned Formula (1), aromatic dicarboxylic acid (a) with because dihydroxy chemical compound [namely, hydroquinone (b) and compound which is shown with Formula (IV) (c)] forms polymer chain, maintaining suitable balance, it is good to be used, it has shown densely.

When Formula (1) of namely, upward direction is not satisfied, degree of polymerization of the polymer becomes difficult to rise, in addition coloration etc easy to happen case of polymerization reaction.

【0030】

化合物(a), (b)及び(c)の間には、好ましくは下記関係式(1a)が成立する。

【0031】

【数 4】

$$1. 2 \geq (B+C)/A \geq 1.0$$

$$1.2 \geq (B+C)/A \geq 1.0$$

【0032】

また、下方の式(2)は、得られる芳香族ポリエステル重合体に占めるハイドロキノン(b)及び式(IV)で示される化合物(c)に由来する重合単位の割合を規定しようとするものである。

すなわち、ハイドロキノン(b)と式(IV)で示される化合物(c)とのモル比 B/C が 90/10 をこえる場合には、得られるポリマーの融点が高くなり過ぎ、溶融重合および成形が困難になるので好ましくない。

また、この値が 60/40 に満たない場合には、ポリマーの結晶性が低下したり、融点が高くなりすぎたりして好ましくない。

【0033】

ハイドロキノン(b)、式(IV)で示される化合物(c)の間には下記関係式(2a)が成立することが好ましく、とりわけ関係式(2b)が成立することが特に好ましい。

【0034】

【数 5】

$$90/10 \geq B/C \geq 70/30$$

$$90/10 \geq B/C \geq 70/30$$

$$85/15 \geq B/C \geq 70/30$$

$$85/15 \geq B/C \geq 70/30$$

(c)のほかに、必要に応じて炭素数 1~5 のアルキル基もしくはフェニル基で置換されていてよいフェノール類(d)を用いることができる。

【0035】

かかるフェノール類(d)としては、例えばフェノール、m-クレゾール、p-クレゾール、p-ブチルフェノール、p-アミルフェノールフェニルフェノール等を好ましいものとして挙げるができる。

compound (a), preferably below-mentioned relationship (1 a) is formed between the(b) and (c).

【0031】

[Mathematical Formula 4]

$$\dots (1 a)$$

$$\dots (1 a)$$

【0032】

In addition, Formula (2) of lower is something which hydroquinone which is occupied in aromatic polyester polymer which is acquired (b) and the rule it tries to do ratio of polymerizing unit which derives in compound (c) which is shown with Formula (IV).

When namely, hydroquinone (b) with compound which is shown with Formula (IV) (c) with mole ratio B/C exceeds 90/10, melting point of polymer which is acquired to become too high, because melt polymerization and formation become difficult, it is not desirable.

In addition, when this value is not full in 60/40, crystalline of the polymer does not decrease, melting point does not become too high and/or is not desirable.

【0033】

hydroquinone (b), below-mentioned relationship (2 a) is formed between compound (c) which is shown with Formula (IV) densely to be desirable, relationship (2 b) is formed especially densely especially is desirable.

【0034】

[Mathematical Formula 5]

$$\dots (2 a)$$

$$\dots (2 a)$$

$$\dots (2 b)$$

$$\dots (2 b)$$

optionally substituted phenols (d) can be used for other than (c), with alkyl group or the phenyl group of according to need carbon number 1~5.

【0035】

This phenols (d) as, you can list for example phenol, m-cresol, p-cresol, p-butylphenol, p-amyl phenol phenyl phenol etc as desirable ones.

これらのうち、フェノール、クレゾール、*o*-フェニルフェノールがより好ましく、フェノールが特に好ましい。

[0036]

これらのフェノール類(d)は、生成する全芳香族ポリエステル重合体の構成成分とするため使用されるのではなく、上記化合物(a)、(b)及び(c)の間の反応の初期に反応媒体として作用するものである。

[0037]

したがって、かかるフェノール類は必ずしも使用する必要はないが、フェノール類を使用した方が、反応が速く、また反応物が分解しにくく、着色も少ないので、使用する方が好ましい。

フェノール類(d)の好ましい使用量は上記化合物(a)に対し関係式: $D/A \leq 10$ [A は化合物(a)、D はフェノール類(d)のモル数]が成立するような量的割合であり、より好ましくは、関係式: $4 \geq D/A \geq 0.2$ が成立し、特に好ましくは、関係式: $2 \geq D/A \geq 0.3$ が成立するような割合で使用する。

[0038]

本発明方法では、上記化合物(a)、(b)、(c)及び必要に応じてフェノール類(d)を、エステル化触媒の存在下に、加熱溶融反応せしめる。

[0039]

エステル化触媒としては、例えば三酸化アンチモン、酢酸第1錫、ジブチル錫オキシド、酸化ゲルマニウム、チタニウムテトラブトキシド等が好適に用いられる。

[0040]

加熱溶融の間に、エステル化とエステル交換反応とが進行し芳香族ポリエステル重合体が生成させることができる。

加熱溶融反応は初期反応と重合反応に分けて説明するのが便利である。

[0041]

本発明においては、この初期反応と重合反応との間にジアリルカーボネートを未反応成分に対し実質的に等モル、つまり、未反応のカルボン酸残基 100 モルに対して 70~100 モル当量加えることが重要な特徴である。

[0042]

Among these, phenol, cresol, *o*-phenyl phenol is more desirable, phenol especially is desirable.

[0036]

These phenols (d) in order to make ingredient of wholly aromatic polyester polymer which is formed are not to be used, above-mentioned compound (a), a something which operates initial stage of reaction between (b) and (c) as reaction medium.

[0037]

Therefore but, as for this phenols it is not necessary always to use, person who uses phenols, reaction to be quick, in addition the reaction product to be difficult to disassemble, because also coloration is little, one which is used is more desirable.

As for amount used where phenols (d) is desirable at quantitative ratio where relationship: $D/A \leq 10$ [As for A compound (a), as for D number of moles of phenols (d)] is formed vis-a-vis above-mentioned compound (a), more preferably, relationship: $4 \geq D/A \geq 0.2$ is formed, uses at ratio where particularly preferably, relationship: $2 \geq D/A \geq 0.3$ is formed.

[0038]

With this invention method, above-mentioned compound (a), (b), (c) and according to need phenols (d), under existing of esterification catalyst, heating and melting it reacts.

[0039]

As esterification catalyst, it can use for ideal for example antimony trioxide, tin (I) acetate, dibutyl tin oxide, germanium oxide, titanium tetra butoxide etc.

[0040]

Between heating and melting, esterification and transesterification can advance and can form aromatic polyester polymer.

As for heating and melting reaction dividing into initial reaction and polymerization reaction, it is convenient to explain.

[0041]

Regarding to this invention, diallyl carbonate equimole, it is plugged substantially vis-a-vis unreacted component, 70 - 100 mole equivalent is added to this initial reaction and between polymerization reaction vis-a-vis unreacted carboxylic acid residue 100 mole, it is an important feature densely.

[0042]

このジアリルカーボネートとしては、例えばジフェニルカーボネートやビス(4-メチルフェニル)カーボネート、ビス(o-フェニルフェニル)カーボネートといった置換基を有するジアリルカーボネート等を挙げることができる。

これらのうちジフェニルカーボネートが好ましく用いることができる。

【0043】

以下順をおって反応について詳述する。

初期反応は、芳香族ジカルボン酸(a)のカルボキシル基の少なくとも 50%がヒドロキシ成分[すなわち、ハイドロキノン(b)及び式(IV)で示される化合物(c)、場合によってはさらにフェノール類(d)]と反応してエステル化させる段階である。

この段階では反応によって水が生成するので、これを反応系外に留去する。

この段階ではヒドロキシ成分が反応系外に留去しないようにする必要がある。

【0044】

初期反応の反応温度は、触媒によっても異なるが、150deg C 以上とするのが好ましい。

より好ましくは 180deg C 以上であり、特に好ましくは 230deg C 以上である。

また反応温度は、反応の進行とともに昇温するのが好ましい。

この場合の好ましい上限は 330deg C であり、より好ましくは 300deg C 程度である。

【0045】

初期反応は常圧~加圧下で行うことができる。

式(IV)で示される化合物、フェノール類(d)の沸点に比べて反応温度を特に高くする場合には加圧条件下で反応することが好ましい。

また、反応系は窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下とすることが好ましい。

【0046】

反応時間は、上記エステル反応が十分に進行するに足る時間であればよく、また、この時間は反応時間、反応スケール等によっても異なる。

好ましくは 30 分~20 時間、より好ましくは 1~10 時間程度である。

As this diallyl carbonate, for example diphenyl carbonate and diallyl carbonate etc which possesses substituent such as bis (4 -methylphenyl) carbonate, bis (o—phenyl phenyl) carbonate can be listed.

You can use diphenyl carbonate among these desirably.

【0043】

Being, you detail below order concerning reaction.

As for initial reaction, carboxyl group of aromatic dicarboxylic acid (a) 50% hydroxy component [namely, hydroquinone (b) and compound which is shown with Formula (IV) (c), when depending, furthermore phenols (d)] with reacting at least, is step which esterification is done.

Because with this step water forms with reaction, this is removed outside reaction system.

With this step it is necessary for hydroxy component to try does not remove that outside reaction system.

【0044】

reaction temperature of initial reaction differs even in catalyst , but it is desirable to make 150 deg C or greater.

With more preferably 180 deg C or greater , it is a particularly preferably 230 deg C or greater.

In addition as for reaction temperature, with advance of reaction temperature rise it is desirable to do.

In this case desirable upper limit with 330 deg C, is more preferably 300 deg C extent.

【0045】

initial reaction does under ambient pressure~ pressurizing, it is possible densely.

When reaction temperature especially is made high, in comparison with boiling point of compound, phenols (d) which is shown with Formula (IV) it reacts under the pressurization condition densely it is desirable.

In addition, reaction system makes under nitrogen, argon or other inert gas atmosphere, it is desirable densely.

【0046】

If above-mentioned esterification reaction advances reaction time, should have been the time when it is enough in fully, in addition, this time differs even in reaction time, reaction scale etc.

It is a preferably 30 min~20 hour, more preferably 1~10 hours extent.

[0047]

上記反応に際しては、エステル化により発生する水を反応系外に除去せしめることが好ましい。

エステル化反応は平衡反応であり、生成する水を系外に除去するに従って反応が進行し、生成物の収率、純度が向上する。

生成した水は、フェノール類(d)との沸点差により反応系外に除去することができるが、水と共沸混合物を形成する有機溶媒を用いて共沸により反応系外に除去することもできる。

該有機溶媒としては、それ自身反応条件で分解することなく、反応系で実質的に安定で、水と共沸するものであればよい。

具体的には、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素が好ましく使用できる。

[0048]

初期反応におけるエステル化反応の反応率は、50%以上とすることが好ましい。

このエステル化反応率は反応により生成する水の量により知ることができるが、より正確に求めるためには反応生成物の一部を取出し、未反応—COOH 価を測定することにより知ることができる。

初期反応におけるエステル化率は、より好ましくは 60~95%、特に好ましくは 70~95%である。

[0049]

以上のような初期反応の後、生成した水の量あるいは未反応—COOH 価を元にジアリルカーボネート添加量を決定する。

正確さの点で未反応—COOH 価より求めるのが好ましい。

[0050]

ジアリルカーボネート添加量は、未反応—COOH 100 モルに対して 70~100 モル当量添加することが好ましい。

さらに好ましくは 75~95 モル当量である。

70 モル当量以下では、ジアリルカーボネートを添加した効果が小さく、100 モル当量以上ではポリマー中にカーボネート結合が多く残存しやすく着色や重合中の固化をまねきやすく好ましくない。

[0047]

At time of above-mentioned reaction, water which occurs due to esterification is removed outside reaction system densely is desirable.

Water which with equilibrium reaction, is formed is removed following to the outside the system, reaction advances esterification reaction, yield, purity of product improves.

Water which it forms it can remove outside reaction system phenols (d) with with boiling point difference, can also remove outside reaction system with azeotropic boiling, but making use of organic solvent which forms azeotrope with water.

As said organic solvent, if substantially in stability, water and it should have been something which azeotropic boiling is done with reaction system without disassembling with that itself reaction condition.

Concretely, you can use toluene, xylene, ethyl benzene or other aromatic hydrocarbon desirably.

[0048]

reaction ratio of esterification reaction in initial reaction makes 50% or more, it is desirable densely.

This esterification reaction ratio you inform it is possible densely, by quantity of the water which is formed with reaction, but in order to seek more accurately, it removes portion of reaction product, you inform by measuring unreacted—COOH number it is possible densely.

esterification ratio in initial reaction is more preferably 60~95%, particularly preferably 70~95%.

[0049]

Like above after initial reaction, diallyl carbonate addition quantity is decided on basis of the quantity or unreacted—COOH number of water which is formed.

unreacted—COOH number compared to in point of correctness it is desirable to seek.

[0050]

70 - 100 mole equivalent adds diallyl carbonate addition quantity, vis-a-vis unreacted—COOH 100 mole densely is desirable.

Furthermore it is a preferably 75~95 mole equivalent.

With 70 mole equivalent or less, effect which adds diallyl carbonate is small, with 100 mole equivalent or more carbonate bond mainly to be easy to remain to cause solidification which is in midst of coloring and polymerization is not desirable easily in polymer.

【0051】

このジアリルカーボネートは、次の重合反応において、消費され未反応のエステル化率を補い、重合反応を円滑に進行させ良好なポリマーを得るのに大きく帰寄する。

【0052】

ジアリルカーボネート添加方法としては、初期反応後なら特に制限はなく降温した後仕込んでよいし、初期反応温度のままジアリルカーボネートを反応系に加えてもよいが、空気などが混入しない条件下で行うことが好ましい。

【0053】

次の重合反応は、さらにエステル化が進むと同時に、それまでに生成したエステルとヒドロキシ成分およびジアリルカーボネートとの反応が進み重合が進行する段階である。

この段階では二酸化炭素、水、フェノール類が生成する。

水、フェノール類は反応系外へ留出するようにする。

この段階でジアリルカーボネートは未反応—COOH と反応し、二酸化炭素、水、フェノール類を生成して、エステル化率の向上に役立っている。

【0054】

反応温度は、初期反応温度乃至 380deg C で好ましく実施される。

重合反応はポリエステルの熔融下で実施することが必要である。

重合が進行するに従って反応物の融点は上昇していくので、徐々に昇温しながら行うのが好ましく、例えば、ポリマーの固有粘度が 0.5 程度までは、好ましくは 230~340deg C 程度の温度で実施される。

それ以上の固有粘度の場合、好ましくは 340~380deg C、より好ましくは 340~360deg C の温度で熔融重合される。

この際、フェノール類(d)は回収され再使用される。

【0055】

この重合反応においてジアリルカーボネートも反応し、二酸化炭素、水、フェノール類が生成す

【0051】

This diallyl carbonate is consumed in following polymerization reaction, supplies unreacted esterification ratio, advances polymerization reaction smoothly and to be large returning approaching/leaning does in order to obtain satisfactory polymer.

【0052】

As diallyl carbonate addition method, if after initial reaction it restricts it is not especially and cooling after doing, it is possible to insert and, while it is a initial reaction temperature diallyl carbonate in addition to reaction system it is good, but under condition which air etc does not mix, it is desirable densely.

【0053】

As for following polymerization reaction, when furthermore esterification advances, simultaneously, with ester and reaction of hydroxy component and diallyl carbonate which are formed to that advances and it is a step which the polymerization advances.

With this step carbon dioxide、 water, phenols forms.

Try water and phenols to distill to outside reaction system.

diallyl carbonate reacts with unreacted—COOH with this step, carbon dioxide、 water, forms phenols, is been useful to improvement of esterification ratio.

【0054】

reaction temperature is executed desirably with initial reaction temperature to 380 deg C.

polymerization reaction executes is necessary densely under melting polyester.

Polymerization advances following, because melting point of reaction product rises, while temperature rise doing gradually, it is desirable to do, the inherent viscosity of for example polymer to 0.5 extent, is executed with temperature of the preferably 230~340 deg C extent.

In case of inherent viscosity above that, melt polymerization it is done with temperature of preferably 340~380 deg C、 more preferably 340~360 deg C.

In this case, phenols (d) recovers and is reused.

【0055】

Also diallyl carbonate reacts in this polymerization reaction, carbon dioxide、 water, phenols forms.

る。

このジアリルカーボネートは未反応の—COOH基と反応するため、高融点の昇華物は抑制され、さらに重合反応もより円滑に進行する。

【0056】

本発明方法により得られる芳香族ポリエステルは高重合度化する場合、エクストルーダー型の反応器等で実施することが好ましい。

【0057】

重合反応は、減圧下又は不活性ガスを流し、強制的に反応の結果生成する水及びフェノール類、並びに、必要に応じて、過剰に用いたハイドロキノンなどのジヒドロキシ芳香族化合物を反応系外に除去しつつ行うのが有利である。

【0058】

かくして上記本発明方法によれば、熔融重合のみで、固有粘度が 0.4~1.5 の芳香族ポリエステル重合体が得られる。

好ましい固有粘度は 0.45~1.0 であり、より好ましくは 0.5~1.0 である。

【0059】

なお、本発明方法においては、熱安定剤の存在下で実施することが好ましく、かかる熱安定剤としては各種のリン化合物が好ましい。

かかるリン化合物としては亜リン酸、リン酸、トリフェニルフォスファイト、トリフェニルフォスフェート、トリフェニルホスフィン等が好ましく例示される。

かかる安定剤の好ましい使用量は芳香族ジカルボン酸成分(a)に対して 0.001~1 モル%程度、より好ましくは 0.01~0.5 モル%程度である。

また、添加時期としては、特に制限はないが、初期反応と重合反応との間での添加が好ましい。

【0060】

本発明による結晶性芳香族ポリエステル重合体は、熔融状態で光学的に等方性であり、押出成形、射出成形等の通常の熔融成形が可能である。

しかも、該ポリエステル重合体を熔融成形して得られた成形品は、機械的特性、寸法安定性、耐熱性、耐薬品性、難燃性に優れているばかり

carbon dioxide、water、phenols forms.

As for this diallyl carbonate in order to react with unreacted—COOH group, sublimate of the high melting point is controled, furthermore advances also polymerization reaction more smoothly.

【0056】

When degree of polymerization raising it does, it executes aromatic polyester which is acquired by the this invention method with reactor etc of extruder type densely it is desirable.

【0057】

While polymerization reaction letting flow under or inert gas vacuum, removing hydroquinone or other dihydroxy aromatic compound which is used for water and phenols、and according to need、excess which result of reaction are formed forcedly outside reaction system, it is profitable to do.

【0058】

According to above-mentioned this invention method this way, with only melt polymerization, inherent viscosity is acquired 0.4 - 1.5 aromatic polyester polymers.

Desirable inherent viscosity with 0.45 - 1.0, is more preferably 0.5~1.0.

【0059】

Furthermore, regarding to this invention method, it executes under existing of the heat stabilizer densely to be desirable, various phosphorus compound are desirable as this heat stabilizer.

phosphorous acid、phosphoric acid、triphenyl phosphite、triphenyl phosphate、triphenyl phosphine etc is desirably illustrated as this phosphorus compound.

amount used where this stabilizer is desirable is 0.001 - 1 mole % extent、more preferably 0.01~0.5 mole % extent vis-a-vis aromatic dicarboxylic acid component (a).

In addition, there is not especially restriction as addition time. Addition between initial reaction and polymerization reaction is desirable.

【0060】

With this invention as for crystalline aromatic polyester polymer, with molten state with the isotropy, extrusion molding、injection molding or other conventional melt molding is possible in optical.

Furthermore, melt molding doing said polyester, because molded article which it acquires not only it is superior, hygroscopic is small to mechanical property、dimensional

でなく、吸水性も小さいので、この芳香族ポリエステル重合体はエンジニアリングプラスチック、繊維、フィルム等の素材として極めて有用である。

[0061]

【発明の効果】

以上のように、本発明の芳香族ポリエステル重合体の製造法によれば、安価な原料を用い、かつ、熔融重合法のみにより高価な原料を用いた場合と同様の優れた結晶性、色調を有する芳香族ポリエステルの製造可能である。

すなわち、本発明によれば結晶化に要する時間の短い、熔融状態からの降温時の結晶化温度が高いポリマーが得られるものである。

このため、本発明の製造法によって製造された芳香族ポリエステルの樹脂原料として用いた場合には、その成形サイクルを短縮することにより、生産性を向上させたり、良好な色調により成形品に対して種々の着色も可能となる。

さらに、ジアリルカーボネートの添加量をコントロールすることで、ポリエステルにおいてしばしば問題となる未反応—COOH 基を大きく減少させることが可能なので耐加水分解性等を向上させることが可能である。

以上のことから本発明の工業的意は極めて大きい。

[0062]

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を詳述する。

実施例中単に「部」とあるは「重量部」を意味し、ポリマーの固有粘度(Inherent Viscosity)はフェノール/テトラクロロエタン混合溶媒(重量比 60/40)を用い濃度 0.3g/dl 温度 35deg C で測定した値である。

また、ポリマーの融点(Tm)及び二次転移点(Tg) 熔融状態からの降温結晶化温度 Tdc は DSC を用い昇温速度降温速度共 10deg C/分で測定した。

また、熔融粘度はフローテスターを用いて 360deg C で測定し、ずり速度 1000/秒の値で示した。

またポリマーの結晶化速度は、脱偏光強度法により行い結晶化が半分進行する時間(半結晶化時間)を 390deg C での熔融状態から各結晶化温

stability, heat resistance, chemical resistance, flame resistance, this aromatic polyester polymer quite is useful as engineering plastics, fiber, film or other material.

[0061]

[Effects of the Invention]

Like above, according to production method of aromatic polyester polymer of this invention, making use of inexpensive starting material, at same time, it is similar to case where expensive starting material is used with only melt polymerization method aromatic polyester which possesses crystalline, color which is superior it is a producible.

According to namely, this invention time when it requires in crystallization it is short, it is something where polymer where crystallization temperature at time of cooling from molten state is high is acquired.

Because of this, when aromatic polyester which is produced with production method of this invention it uses, as resin starting material productivity it improves by shortening molding cycle, also various coloration becomes possible with the satisfactory color vis-a-vis molded article.

Furthermore, because, by fact that addition quantity of diallyl carbonate is controlled, often unreacted—COOH group which becomes problem is decreased densely is possible largely in polyester hydrolysis resistance etc it improves it is possible densely.

industrially mind of this invention quite is large from thing above.

[0062]

[Working Example(s)]

Below, listing Working Example, you detail this invention.

In Working Example "part" it is simply "parts by weight " to mean, inherent viscosity (Inherent Viscosity) of polymer is value which was measured with concentration 0.3 g/dl temperature 35 deg C making use of phenol/tetrachloroethane mixed solvent (weight ratio 60/40).

In addition, melting point of polymer (Tm) and cooling crystallization temperature Tdc from second order transition temperature (Tg) molten state measured also heating rate cooling rate with 10 deg C per minute making use of DSC.

In addition, it measured melt viscosity with 360 deg C making use of the flow tester, showed at value of slip speed 1000/second.

In addition it did when crystallization half time (half crystallization time) which is advanced each crystallization temperature and temperature jump it does from molten state

度と温度ジャンプさせた場合について測定して結晶化速度の目安とした。

【0063】

【実施例 1】

イソフタル酸 166 部、ハイドロキノン 91 部、ネオペンチレングリコール 21 部、フェノール 94 部、三酸化アンチモン 0.09 部を攪拌装置留出系を備えた反応器に仕込み(イソフタル酸/ハイドロキノン/ネオペンチレングリコール/フェノールのモル比は 100/83/20/100)、系を窒素置換した後窒素加圧下 280deg C に加熱した。

圧力を 8kg/cm² から 2kg/cm² に徐々に下げつつ、かつ反応によって生成する水を系外に留去しながら 10 時間反応させた。

この間に 28 部の水が生成した(エステル化反応率 78%)。

その後未反応のフェノールを系外へ追出した。

この反応混合物について末端—COOH 基を測定したところ 1760(当量/T)(エステル化反応率計算値 75%)であった。

【0064】

次いで、反応系を常圧に戻し、ジフェニルカーボネート 83 部およびトリフェニルフォスファイト 0.33 部を加え窒素気流中揮発成分を系外に留去させつつ 180 分間反応させた。

この間に反応温度は 280deg C より 340deg C まで昇温した。

次に系内を徐々に減圧とし 60 分後には約 0.5mmHg の高真空下としてさらに 60 分反応させてポリマーを得た。

得られたポリマーは固有粘度 0.53、T_m348deg C、T_g134deg C、T_{dc}284deg C の結晶性の良好なポリマーであった。

このポリマーの半結晶化時間は、結晶化温度 150~180deg C において約 3.5 秒であった。

【0065】

【比較例 1】

初期反応後にジフェニルカーボネートを添加することなく実施例 1 と同様の反応を行ったところ、得られたポリマーは固有粘度 0.51、T_m342deg C T_g131deg C、T_{dc}252deg C であった。

with 390 deg C, being attached, measuring, it made crystallization rate of polymer, with deviation from polarized light strength method and criterion of crystallization rate.

【0063】

[Working Example 1]

isophthalic acid 166 part, hydroquinone 91 part, neopentylene glycol 21 part, phenol 94 part, antimony trioxide 0.09 part was inserted in reactor which has stirrer distillation system and (As for mole ratio of isophthalic acid/hydroquinone/neopentylene glycol/phenol 100/83/20/100), the nitrogen substitution after doing, system was heated to 280 deg C under nitrogen pressure.

While gradually from 8 kg/cm² lowering pressure to 2 kg/cm², while removing water which at same time it forms with reaction in outside the system 10 hours it reacted.

At this time water of 28 part formed (esterification reaction ratio 78%).

After that unreacted phenol was expelled to outside the system.

When terminal—COOH group was measured concerning this reaction mixture they were 1760 (equivalent/T) (esterification reaction ratio calculated value 75%).

【0064】

Next, you reset reaction system to ambient pressure, while removing volatile component in nitrogen stream in outside the system, including diphenyl carbonate 83 part and triphenyl phosphite 0.33 part 180 min you reacted.

At this time temperature rise it did reaction temperature to 340 deg C than 280 deg C.

It designated inside of system as vacuum next and gradually as under the high vacuum of approximately 0.5 mmHg and furthermore 60 min it reacted 60 min later acquired polymer.

polymer which it acquires was crystalline satisfactory polymer of the inherent viscosity 0.53, T_m 348 deg C, T_g134 deg C, T_{dc}284 deg C.

half crystallization time of this polymer was approximately 3.5 second in crystallization temperature 150~180 deg C.

【0065】

[Comparative Example 1]

When reaction which is similar to Working Example 1 without adding the diphenyl carbonate after initial reaction was done, polymer which is acquired was the inherent viscosity 0.51, T_m 342 deg C T_g131 deg C, T_{dc}252 deg C.

このポリマーの半結晶化時間は結晶化温度 170deg Cにおいて最短の 5.5 秒であり、160deg C 以下では結晶化は見られなかった

[0066]

【実施例 2】

次に、2 箇所真空可能なベント口を有する L/D42 の 30mmφ 同方向回転 2 軸エクストルーダーを用い、実施例 1 にて得られたポリマーをポリマー温度 350~360deg C、スクリー回転数 100rpm、真空ゾーンでの平均滞留時間約 10 分の条件下で溶融反応させた。

この際、各ベント口の前部には通常の搬送用スクリーと逆向きのスクリー部を設けて真空ゾーンをシールすることにより、2 箇所のベント口を夫々約 1mmHg の真空に保った。

[0067]

このようにして得られたポリマーは良好な結晶性を有し、固有粘度 0.62、Tm348deg C、Tg140deg C、Tdc292deg C、半結晶化時間は 160~170deg Cにおいて約 4.5 秒であった。

[0068]

【比較例 2】

イソフタル酸 166 部、ハイドロキノン 91 部、ネオペンチレングリコール 21 部、ジフェニルカーボネート 428 部、三酸化アンチモン 0.09 部を攪拌装置留出系を備えた反応器に仕込み(イソフタル酸/ハイドロキノン/ネオペンチレングリコール/ジフェニルカーボネートのモル比は 100/83/20/200)、初期反応は行わず窒素気流中、揮発成分を系外に留去させつつ 180 分間反応させた。

この間に反応温度は 200deg C より 340deg C まで昇温した。

次に系内を徐々に減圧とし、60 分後には約 0.5mmHg の高真空下としたが、まもなく反応物は固化し高融点の低分子量化合物が得られたに過ぎなかった。

[0069]

【実施例 3】

イソフタル酸 166 部、ハイドロキノン 81 部、4,4'-ジヒドロキシジフェニル 59 部、フェノール 47 部および三酸化アンチモン 0.09 部を、攪拌装置、留出系を備えた反応器に仕込み(イソフタル酸/ハイドロキノン/4,4'-ジヒドロキシジフェニル/フェノールのモル比は 100/73.5/31.5/50 に相当す

As for half crystallization time of this polymer in crystallization temperature 170 deg C with 5.5 second of the shortest, with 160 deg C or less crystallization is seen

[0066]

[Working Example 2]

Next, polymer which is acquired with Working Example 1 making use of 30 mm;ph corotating twin-screw extruder of L/D42 which possesses vacuum possible vent in 2 site, melt reaction was done under condition of average residence time approximately 10 min with polymer temperature 350~360 deg C, screw rotations 100 rpm, vacuum zone.

In this case, providing screw part of conventional transport screw and reverse direction in the front part of each vent, it maintained vent of 2 site at vacuum of respectively approximately 1 mmHg by seal doing vacuum zone.

[0067]

polymer which it acquires in this way had satisfactory crystalline, inherent viscosity 0.62, Tm 348 deg C, Tg 140 deg C, Tdc 292 deg C, half crystallization time was approximately 4.5 second in 160 - 170 deg C.

[0068]

[Comparative Example 2]

You inserted isophthalic acid 166 part, hydroquinone 91 part, neopentylene glycol 21 part, diphenyl carbonate 428 part, antimony trioxide 0.09 part in reactor which has stirrer distillation system and (As for mole ratio of isophthalic acid/hydroquinone/neopentylene glycol/diphenyl carbonate 100/83/20 / 200), you did not do initial reaction and while in nitrogen stream, removing volatile component in the outside the system, 180 min you reacted.

At this time temperature rise it did reaction temperature to 340 deg C than 200 deg C.

It designated inside of system as vacuum next, gradually made under the high vacuum of approximately 0.5 mmHg 60 min later, but solidification it did reaction product promptly and low molecular weight compound of high melting point only acquired.

[0069]

[Working Example 3]

You inserted isophthalic acid 166 part, hydroquinone 81 part, 4,4'-dihydroxy biphenyl 59 part, phenol 47 part and antimony trioxide 0.09 part, in reactor which has stirrer, distillation system and (mole ratio of isophthalic acid/hydroquinone/4,4'-dihydroxy biphenyl/phenol equals to 100/73.5/31.5/50.), you pressurized with nitrogen and heated

る)、窒素で加圧し 280deg C に加熱した。

圧力を 5kg/cm² から 2kg/cm² に徐々に下げつつ、かつ反応によって生成する水を系外に留去し、5 時間反応させた。

この間に 28 部の水が生成した(エステル化反応率 78%)次いで反応系を常圧に戻しジフェニルカーボネート 85 部(未反応のカルボン酸末端 100 モルに対し 90 モル当量)、トリフェニルホスフェート 0.33 部を加え、窒素気流中、揮発成分を系外に留去させつつ 60 分後には約 0.5mmHg の高真空下として 60 分間反応させてポリマーを得た。

得られたポリマーは固有粘度 0.76、Tm332deg C、Tg169deg C、Tdc282deg C で結晶性の良好なポリマーであった。

【0070】

【比較例 3】

初期反応後にジフェニルカーボネートを添加することなく実施例 3 と同様の反応を行ったところ、得られたポリマーは、固有粘度 0.78、Tm325deg C、Tg170deg C、Tdc273deg C であった。

【0071】

以上の実施例及び比較例に示すように、本発明の製造法により製造された芳香族ポリエステルは結晶性に優れていることが容易に理解される。

また、脂肪族ジオールを構成単位として含む場合にも良好なポリマーを製造できることがわかる。

to 280 deg C.

While gradually from 5 kg/cm² lowering pressure to 2 kg/cm², it removed water which at same time it forms with reaction in outside the system, 5 hours reacted.

At this time water of 28 part formed (esterification reaction ratio 78%) next to reset reaction system to ambient pressure, while in nitrogen stream, removing volatile component in outside the system, the diphenyl carbonate 85 part (Vis-a-vis unreacted carboxylic acid terminal 100 mole 90 mole equivalent), including triphenyl phosphate 0.33 part, as under high vacuum of approximately 0.5 mmHg, 60 min reacting 60 min later it acquired polymer.

polymer which it acquires was crystalline satisfactory polymer with the inherent viscosity 0.76、Tm 332 deg C、Tg169 deg C、Tdc282 deg C.

【0070】

[Comparative Example 3]

When reaction which is similar to Working Example 3 without adding the diphenyl carbonate after initial reaction was done, polymer which is acquired was the inherent viscosity 0.78、Tm 325 deg C、Tg170 deg C、Tdc273 deg C.

【0071】

As shown in Working Example and Comparative Example above, aromatic polyester which is produced by production method of this invention is superior in crystalline, you understand densely easily.

In addition, when aliphatic diol it includes as constituting unit, it understands that satisfactory polymer can be produced.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-256484

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)12月18日

B 68 G 7/00

6501-3B

審査請求 未請求 発明の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 座席シート及びその製造方法

⑯ 特 願 昭59-112092

⑰ 出 願 昭59(1984)5月31日

⑱ 発 明 者 高 津 幸 弘 川崎市幸区北加瀬622番地 日本発条株式会社内

⑲ 出 願 人 日本発条株式会社 横浜市磯子区新磯子町1番地

⑳ 代 理 人 弁理士 佐藤 英昭

明 細 書

1. 発明の名称

座席シート及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 通気性表皮層、発泡体層及び非通気性フィルム層が積層された表皮部材が適宜の箇所で溶着されており、この表皮部材がポリウレタンフォームからなるクッション体の少なくとも座面部に一体発泡で被覆されていることを特徴とする座席シート。

(2) 通気性表皮層、発泡体層及び非通気性フィルム層を積層した後、適宜の箇所を溶着して表皮部材を形成し、この表皮部材の前記通気性表皮層を真空成形用下型に当接した状態で載置し、該下型を減圧して表皮部材を下型に密着させ、次いで表皮部材上方から発泡原液を注入して発泡成形を行うことを特徴とする座席シートの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は自動車等の車輦、航空機あるいは家具等の座席シートに係り、特に表皮部材をクッショ

ン体の発泡成形と同時にクッション体に被覆した座席シート及びその製造方法に関する。

発泡成形されたポリウレタンフォームからなるクッション体に表皮を被覆した座席シートは、従来、クッション体を予め所定形状に成形すると共に、織編物、合成皮革等にポリウレタンフォームシート及び不織布等の裏布を積層し、縫製あるいは溶着した表皮を所定形状に裁断し、前記クッション体にカバーリングして製造していた。しかしながら、この方法による場合は縫製工程及びカバーリング工程等の多くの工程が必要であるため生産性に劣り、コスト高となる欠点があつた。

このため、表皮を真空成形で座席形状に成形した後、ポリウレタンフォームを一体発泡した座席シートが開発されている。この方法によるとカバーリング等の工程を削減できるが、通気性を有する表皮の成形が不可能であり、解決手段としては、織編物等の通気性表皮層に非通気性フィルム層を接合した表皮部材を真空成形し、次いでクッション体と共に一体発泡する方法が提案されている。

特公昭54-42297号公報)。しかしながら、かかるシートにおいても成形後の座席表皮面は依然として通気性がなく、使用時に発汗して不快感を与えていた。又、通気性表皮層と非通気性フィルム層との間にポリウレタンフォーム等の通気性発泡体層を挿入して表皮部材を成形する方法(特公昭48-2068号公報)もあるが、平坦な表皮部材を座席形状に真空成形するには伸縮性に富む材料が必要で、材料選択に制約があると共に伸張された表皮部材が強度低下するという欠点があった。さらに、織物表皮層と、ポリウレタンフォーム等の発泡体層と、非通気性フィルム層とを接合しないで単に積層し、真空成形によつて座面部だけを被覆する方法(特開昭55-121034号公報)においては、表皮部材の各層の接合強度が十分でないため、座面部に凹凸や湾曲のある座席シートには適用できないものであった。

本発明はこのような従来の欠点を解決するためになされたものであり、積層された表皮部材の適宜の箇所を溶着し、この表皮部材をクッション体

の発泡成形と同時に被覆させたものである。

以下、本発明を添付の図面及び製造工程順に従つて、具体的に説明する。

まず、本発明に用いる表皮部材1は第1図に示すように、通気性表皮層2と発泡体層3と非通気性フィルム層4とを積層し、適宜の箇所を溶着することによって成形される。通気性表皮層2としては織物、合成皮革等の通気性素材が使用され、又、発泡体層3には通気性を有するポリウレタンフォームのワディングが使用される。さらに、前記非通気性フィルム層としてはポリ塩化ビニール樹脂、ポリウレタン樹脂、ナイロン等の合成樹脂からなるシート状物が適宜使用される。この積層体は、溶着によつて各層が結合されるが、この溶着は例えば高周波溶着装置によつて行われる。第2図はこの高周波溶着を行う状態を示しており、前記積層体1は高周波溶着装置の下部電極11と上部電極12との間に挟まれて、電極11、12に通電することによって適宜の間隔で溶着部5、5…が形成され、該溶着部5、5…で各層が結合せしめられて

いる。この場合、最下層の通気性表皮層3は左右端部は発泡体層3及び非通気性フィルム層4よりも側方に延出しているが、この延出部2a、2aはクッション体の座面部以外の部分を被覆するものである。なお、他の層3及び4をこの延出部上に積層して溶着してもよい。第2図中、6、6はボタン、縫合等によつて溶着部に形成された玉縁であり、溶着部の強度向上を図っている。

このようにして成形された表皮部材1は次いで、第3図のようにクッション体を発泡成形する真空成形用型内に入られる。同図において、13は真空成形図下型、14は中型であり、表皮部材1はこの下型13上面に前記通気性表皮層2を当接した状態で載置され、両側部が下型13と中型14とに挟圧されて仮止めが行われる。ここで、前記溶着部5あるいは玉縁6は表皮部材1が屈曲せしめられる箇所に位置するようにセットすれば、表皮部材1の伸張を抑制することができるから好ましい。そして、下型13には真空室15が形成されると共にこの真空室15に連通する吸引孔16、

16…が複数開設されており、真空室15側壁の開口部17から真空室15内の空気を吸引すると真空室15内が減圧状態となる。一方、表皮部材1には非通気性フィルムが溶着によつて一体化されているから中型14から下型13の真空室15内に空気が流入することがなく、このため、下型13を減圧すると、第4図に示すように表皮部材1は下型13の上面に密着して、下型13と同一の形状に湾曲せしめられる。この状態で表皮部材1上方のノズル18からポリウレタン樹脂の発泡原液を注入し、真空室15を吸引して下型13を減圧状態に維持したまま第5図のように上型19を被冠してクッション体7の発泡成形を行う。この発泡によつて表皮部材1とクッション体7とは一体化されて、第6図に示すような座席シートが得られる。この座席シートは前記積層状態の表皮部材1が解座者の身体と接する座面部を被覆しており、表皮部材1の通気性表皮層2が最上層に又、通気性の発泡体層が中間層に夫々、位置しているから、シートの通気性が良好となつている。

なお、表皮部材1の両側に延出した延出部2a、2bはクッション体7の側部に高周波溶着、接着、縫合等によつて接合することで該側部の被覆も簡単に行うことができる。このような成形において、表皮部材は過度に湾曲されることがないから、通気性表皮層やフィルム層に大きな伸張性は必要ないから材料選択の制約もなく、伸張による強度低下もない。

第7図ないし第9図はクッション体の座面部のみならず、クッション体の側部をも積層された表皮部材で被覆する方法を示している。この方法において、真空成形用型内にセットされる表皮部材1の両端部は、第7図に示すように、中型14に沿つて起立されて中型14の上部に押え部20によつて係止され、この状態で下型13の減圧が行われる。この場合、クッション体7の側部に位置する表皮部材1の両側部は特に通気性を必要としないから、発泡体層を積層しないで、通気性表皮層2と非通気性フィルム層とを溶着、接着等によつて積層したものを使用してもよいが、いずれに

しても表皮部材1から空気洩れがないから下型の減圧によつて表皮部材1は下型13及び中型14に沿つて湾曲し、これらの上面に密着する。従つて、ノズル18から発泡原液を注入して発泡することクッション体7と表皮部材1とが一体化され、第9図に示す座席シートが成形される。第10図はこの成形の別例を示すもので、表皮部材1の屈曲箇所玉縁6が位置して、該屈曲箇所での伸張が効果的に抑制されるものである。

以上説明した本発明によると、表皮部材とクッション体とが一体発泡で成形されるから、縫製やカパーリング等の工程が削減でき、生産性が向上する。又、表皮部材には発泡体層が積層されているため通気性が良好であると共に、溶着部以外の箇所の各層が結合していないためフィーリング性が向上する。さらには表皮部材が必要以上に伸張しないから伸張による強度低下も少ない、という効果がある。

4. 図面の簡単な説明

第1図は積層状態の表皮部材の断面図、第2図

は溶着状態を示す断面図、第3図ないし第5図は製造工程順の断面図、第6図は座席シートの一実施例の断面図、第7図及び第8図は別の製造例の断面図、第9図はその座席シートの断面図、第10図は座席シートの別例の断面図である。

1…表皮部材、2…通気性表皮部層、3…発泡体層、4…非通気性フィルム層、5…溶着部、7…クッション体、13…下型、19…上型

特許出願人 日本発条株式会社
代理人 弁理士 佐藤英昭

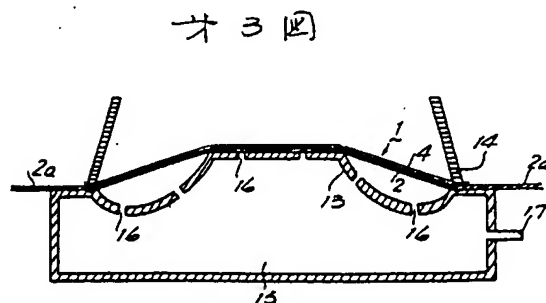
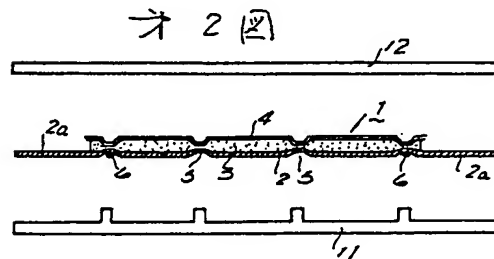
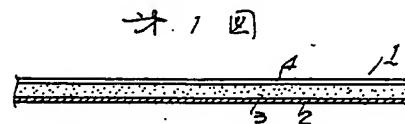


図6

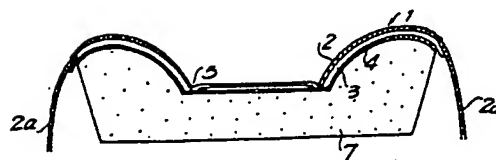


図7

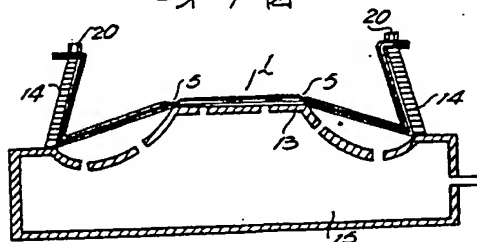


図8

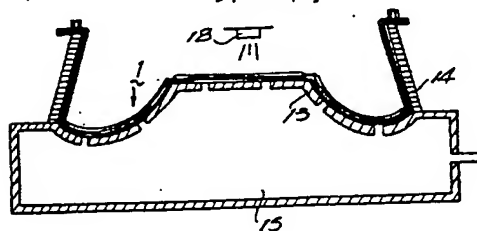


図4

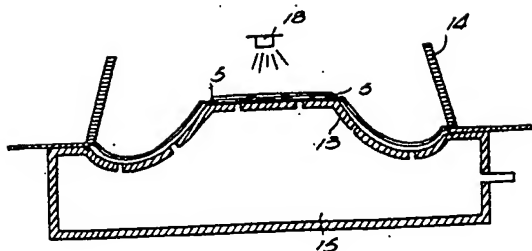


図5

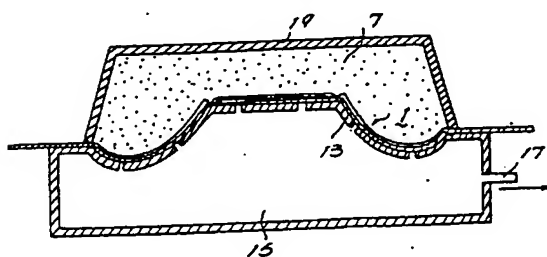


図9

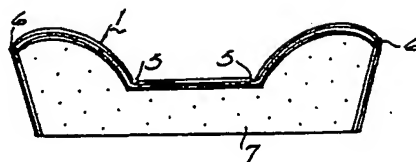


図10

